

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-41206

(43) 公開日 平成6年(1994)2月15日

技術表示箇所

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I
C08F 2/10	MBC	7442-4J	
2/00	MAJ	7442-4J	
4/34	MEQ	7242-4J	
20/04	MLN	7242-4J	
	MLP	7242-4J	

審査請求 未請求 請求項の数54 (全13頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-9374

(22) 出願日 平成5年(1993)1月22日

(31) 優先権主張番号 823733

(32) 優先日 1992年1月22日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590002035

ローム アンド ハース カンパニー  
ROHM AND HAAS COMPA  
NY

アメリカ合衆国ペンシルバニア州フィラデ  
ルフィア、インディペンデンス モール  
ウエスト (番地なし)

(72) 発明者 ノーマン リー ホリー

アメリカ合衆国ペンシルバニア州ペンズ  
パーク、チェリー レーン 901

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルボン酸単量体の高温水性重合方法

(57) 【要約】

【目的】 低分子量および狭い分子量分布を有するカルボン酸重合体を造るためのエチレン性不飽和カルボン酸単量体の高温水性重合方法を提供する。

【構成】 高圧下、約130～約240℃の温度において、水を含有する反応器中に、カルボン酸単量体またはそれらの水溶液および開始剤またはその水溶液を、水が常に反応混合物の少なくとも35重量%になるようにして供給し、反応混合物を前記温度に維持して重合体を生成させる。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 高压下、約130℃～約240℃の範囲の温度において、水を含有する反応器中に、

(i) 1種またはそれ以上のカルボン酸単量体またはそれらの水溶液、および (i i) 前記単量体の遊離基重合を開始させるための有効量の開始剤またはその水溶液を、水が常に反応混合物の少なくとも35重量%になるようにして供給することにより、反応混合物を生成させ、そして

(b) 反応混合物を前記温度範囲に維持して重合体生成物を生成させることから成る、カルボン酸単量体の水性重合方法。

【請求項2】 1種またはそれ以上のカルボン酸単量体が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、およびフマル酸から成る群から選ばれる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 1種またはそれ以上のカルボン酸単量体が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、および無水マレイン酸から成る群から選ばれる、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 1種またはそれ以上のカルボン酸単量体が、アクリル酸およびメタクリル酸から成る群から選ばれる、請求項3に記載の方法。

【請求項5】 1種またはそれ以上のカルボン酸単量体が、少なくとも部分的に中和されている、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 開始剤が、過酸化水素、t-ブチルハイドロパーオキシド、およびジターシャリブチルパーオキシドから成る群から選ばれる、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 反応混合物が、反応性基質の約50重量%以下を含有する、請求項1に記載の方法。

【請求項8】 反応混合物が、反応性基質の約10～約30重量%を含有する、請求項1に記載の方法。

【請求項9】 反応性基質が、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)、ポリサッカライド、および砂糖から成る群から選ばれる、請求項7に記載の方法。

【請求項10】 反応性基質がポリ(エチレングリコール)である、請求項7に記載の方法。

【請求項11】 反応性基質が砂糖である、請求項7に記載の方法。

【請求項12】 温度範囲が約140℃～約230℃である、請求項1に記載の方法。

【請求項13】 温度範囲が約150℃～約220℃である、請求項1に記載の方法。

【請求項14】 重合体生成物が、10,000以下のM<sub>n</sub>、および2.5以下の多分散系を有している、請求項1に記載の方法。

【請求項15】 重合体生成物が、500～8,000

のM<sub>n</sub>、および2.5以下の多分散系を有している、請求項1に記載の方法。

【請求項16】 重合体生成物が、600～5,000のM<sub>n</sub>、および2.5以下の多分散系を有している、請求項1に記載の方法。

【請求項17】 (i i i) 1種またはそれ以上のモノエチレン性不飽和のカルボキシル基のない単量体またはそれらの水溶液を、全カルボン酸単量体に基づいて20重量%以下のレベルにおいて更に含有している、請求項1に記載の方法。

【請求項18】 モノエチレン性不飽和のカルボキシル基のない単量体が、アクリル酸のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>、アルキルエステル、メタクリル酸のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>、アルキルエステル、アクリル酸のヒドロキシアリルエステル、メタクリル酸のヒドロキシアリルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ターシャリブチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アリルアルコール、アリルスルホン酸、アリルホスホン酸、ビニルホスホン酸、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ホスホエチルメタクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルイミダゾール、酢酸ビニル、スチレン、スチレンスルホン酸およびそれらの塩、ビニルスルホン酸およびそれらの塩、および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩から成る群から選ばれる、請求項17に記載の方法。

【請求項19】 方法が連続法である、請求項1に記載の方法。

【請求項20】 約2～約45分間の滞留時間を提供する、請求項19に記載の方法。

【請求項21】 反応性基質または反応性基質の水溶液を供給することを更に包含する、請求項19に記載の方法。

【請求項22】 反応性基質が、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)、ポリサッカライド、および砂糖から成る群から選ばれる、請求項21に記載の方法。

【請求項23】 反応性基質がポリ(エチレングリコール)である、請求項21に記載の方法。

【請求項24】 反応性基質が砂糖である、請求項21に記載の方法。

【請求項25】 (c) 重合体生成物を、1つまたはそれ以上の下流の反応器に排出し、

(d) i) 反応生成物に、1種またはそれ以上の開始剤または還元剤を添加し、そして

i i) 反応生成物を高温に維持することによって、重合体生成物の残留単量体含量を減少させることを更に包含している、請求項1に記載の方法。

【請求項26】 1種またはそれ以上の下流の反応器

が、管状、タンク、スクラップドウォール、プラグフロー、および連続式の反応器から成る群から選ばれ、請求項25に記載の方法。

【請求項27】 下流の反応器がCSTRである、請求項25に記載の方法。

【請求項28】 重合体生成物に、全カルボン酸単量体に基づいて、1種またはそれ以上の開始剤または還元剤の約0.1～約2モル%を添加することによって、残留単量体のレベルを減少させる、請求項25に記載の方法。

【請求項29】 重合体生成物に、全カルボン酸単量体に基づいて、過硫酸塩の約0.5～約1モル%を添加することによって、残留単量体のレベルを減少させる、請求項25に記載の方法。

【請求項30】 重合体生成物を約80～約240℃の温度に維持する、請求項25に記載の方法。

【請求項31】 重合体生成物を約80～約180℃の温度に維持する、請求項25に記載の方法。

【請求項32】 重合体生成物を約90～約140℃の温度に維持する、請求項25に記載の方法。

【請求項33】 (a) 高圧下、約130℃～約240℃の範囲の温度において、水を含有する反応器中に、

(i) 1種またはそれ以上のカルボン酸単量体またはそれらの水溶液、および(ii) 前記単量体の遊離基重合を開始させるための有効量の開始剤またはその水溶液を、水が常に反応混合物の少なくとも35重量%になるようにして供給することにより、反応混合物を生成させ、そして

(b) 反応混合物を前記温度範囲に維持して重合体生成物を生成させる工程から成る方法によって製造された、10,000以下の $M_n$ を有する重合体生成物。

【請求項34】 1種またはそれ以上のカルボン酸単量体が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、およびフマル酸から成る群から選ばれる、請求項33に記載の重合体生成物。

【請求項35】 1種またはそれ以上のカルボン酸単量体が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、および無水マレイン酸から成る群から選ばれる、請求項33に記載の重合体生成物。

【請求項36】 1種またはそれ以上のカルボン酸単量体が、アクリル酸およびメタクリル酸から成る群から選ばれる、請求項33に記載の重合体生成物。

【請求項37】 1種またはそれ以上のカルボン酸単量体が、少なくとも部分的に中和されている、請求項33に記載の重合体生成物。

【請求項38】 開始剤が、過酸化水素、 $t$ -ブチルハイドロパーオキシド、およびジターシャリブチルパーオキシドから成る群から選ばれる、請求項33に記載の重合体生成物。

【請求項39】 (iii) 1種またはそれ以上のモノエチレン性不飽和のカルボキシル基のない単量体またはそれらの水溶液を、全カルボン酸単量体に基づいて20重量%以下のレベルにおいて更に含有している、請求項33に記載の重合体生成物。

【請求項40】 モノエチレン性不飽和のカルボキシル基のない単量体が、アクリル酸の $C_1-C_n$ 、アルキルエステル、メタクリル酸の $C_1-C_n$ 、アルキルエステル、アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、メタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、 $N$ -ターシャリブチルアクリルアミド、 $N$ -メチルアクリルアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アリルアルコール、アリルスルホン酸、アリルホスホン酸、ビニルホスホン酸、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ホスホエチルメタクリレート、 $N$ -ビニルピロリドン、 $N$ -ビニルホルムアミド、 $N$ -ビニルイミダゾール、酢酸ビニル、スチレン、スチレンスルホン酸およびそれらの塩、ビニルスルホン酸およびそれらの塩、および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩から成る群から選ばれる、請求項39に記載の重合体生成物。

【請求項41】 反応混合物が、反応性基質の約50重量%以下を含有する、請求項33に記載の重合体生成物。

【請求項42】 反応混合物が、反応性基質の約10～約30重量%を含有する、請求項41に記載の重合体生成物。

【請求項43】 反応性基質が、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)、ポリサッカライド、および砂糖から成る群から選ばれる、請求項41に記載の重合体生成物。

【請求項44】 反応性基質がポリ(エチレングリコール)である、請求項41に記載の重合体生成物。

【請求項45】 反応性基質が砂糖である、請求項41に記載の重合体生成物。

【請求項46】 温度範囲が約140℃～約230℃である、請求項33に記載の重合体生成物。

【請求項47】 温度範囲が約150℃～約220℃である、請求項33に記載の重合体生成物。

【請求項48】 重合体生成物が、10,000以下の $M_n$ および2.5以下の多分散性を有している、請求項33に記載の重合体生成物。

【請求項49】 重合体生成物が、500～8,000の $M_n$ および2.5以下の多分散性を有している、請求項33に記載の重合体生成物。

【請求項50】 重合体生成物が、600～5,000の $M_n$ および2.5以下の多分散性を有している、請求項33に記載の重合体生成物。

【請求項51】 請求項33の重合体生成物を含有する、洗剤添加剤。

【請求項52】 請求項33の重合体生成物を含有する、顔料分散剤。

【請求項53】 請求項33の重合体生成物を含有する、水処理用添加剤。

【請求項54】 請求項33の重合体生成物から成る、スケール防止剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、低分子量のカルボン酸重合体の製造方法に関する。特に、本発明は、約10,000以下の数平均分子量( $M_n$ )および2.5以下の多分散系(polydispersity)〔重量平均分子量( $M_w$ ):数平均分子量の比〕を有する重合体を生成する高温水性重合方法に関する。

【0002】低分子量のカルボン酸重合体が、有用な洗剤添加剤、再沈積防止剤、硬表面クリーナー(hard surface cleaners)、スケール防止剤(scale inhibitors)、顔料分散剤、水処理用添加剤等であることは知られている。しかし、カルボン酸単量体特にアクリル酸の非常に低分子量の重合体の製造は、難しい仕事であることがわかった。

【0003】ある種の適用、例えば洗剤添加剤においては、カルボン酸重合体が生分解性であることがますます重要になった。分子量が減少すると生分解性が増加することは知られている。それ故、非常に低分子量の重合体を製造する方法は、生分解性重合体生成物への道筋を提供する。

【0004】他の適用、例えば水処理においては、重合体生成物は、狭い分子量分布すなわち多分散系を有することが特に重要である。多分散系は、重合体混合物の高分子量画分(fraction)が増加するにつれて急速に上昇する。低分子量重合体を造るように設計された多くの方法においては、高分子量画分が観察される。何故なら、鎖-鎖カップリング(chain-chain coupling)および枝分れ化(branching)についての調節が不充分であるからである。これらの高分子量画分は、重合体生成物の粘度特性を支配する傾向があり、そして重合体の性能を減じる。低分子量の重合体を造るように設計された他の方法は、二量体および三量体の過剰量を生成させ、これらはまた、重合体の性能を減じる。これらの副生成物は、重合体混合物の粘度特性についてほとんど影響を有しない。しかし、これらは、重合体生成物の性質をほぼ示さないような数平均分子量に影響する。

【0005】鎖-鎖カップリングおよび枝分れ化に加えて、低分子量重合体生成物を製造するための方法は、重合体生成物の残留単量体含量を減少させるのに用いられた方法から生じる高い多分散系を有する傾向がある。重合体混合物の残留単量体含量を減少する方法には、追加

の開始剤を用いる後重合(post-polymerization)、高温において時間を延ばして保つこと、および共単量体の脱除剤(scavengers)の使用、が包含される。これらの方法の全ては、分子量分布を広くする。それ故、重合体混合物は、最初には充分に低い多分散系を有していなければ、残留単量体の含量を減少させるのに用いた方法は、生成物の多分散系を許容できないレベルに上げることになる。

【0006】狭い分子量分布を有する低分子量の重合体を造るための、あまり費用のかからない、効率的な、そして環境上健全な方法が、長い間技術的に探求されてきた。

【0007】低分子量の重合体を達成させる1つの方法は、効率的な連鎖移動剤の使用によってであるが、このやり方はいくつかの欠点を有している。このやり方では、連鎖移動剤の構造を重合体鎖の中に導入してしまう。これは望ましくないことである。何故なら、分子量が減少するのにつれて、その構造は、重合体の性質に対する影響を増加させるからである。更に、通常使用される連鎖移動剤はメルカプタン類である。これらの物質は、高価であり、かつそれらの存在と関連して悪臭を有している。他の通常の連鎖移動剤は、次亜リン酸塩類、重亜硫酸塩類およびアルコール類である。これらはまた、方法にコストを加え、重合体に官能基を与え、生成物に塩を導入し、そして生成物を分離工程にける必要がある。

【0008】製造される重合体の分子量を低下させる他の方法は、開始剤の量の増加による方法である。このやり方は、製造にかなりのコストを加え、そして重合体鎖の分解、架橋、および生成物中に残留する未反応開始剤の高レベルを生じる。更に、開始剤の高レベルは、多くの適用において性能に有害であることが知られている重合体混合物中の塩副生成物の高レベルを生じる。同じことは、メタ重亜硫酸塩のような鎖停止剤についても真実である。水性重合のための好ましい遊離基開始剤の中には、過酸化水素がある。これは、比較的安価であり、低毒性を有し、かつ有害な塩副生成物を造らない。しかし、過酸化水素は、慣用の重合温度において効率よく分解しない、そして充分な遊離基を発生させるために大量を用いて重合を行わなければならない。

【0009】また、分子量を調節するための手段方法として、開始剤の高レベルと共に、金属イオンの高レベルが、試みられた。この方法は、米国特許第4,314,044号に教示されている。この特許方法においては、開始剤:金属イオンの比は、約10:1~約150:1であり、そして開始剤は、単量体の全重量に基づいて、約0.5~約35%存在している。しかし、そのようなやり方は、重合体生成物に金属イオン汚染物を許容しないいくつかの生成物例えば水処理用重合体には不適当である。更に、通常は、金属イオンの存在に起因して、生

成物は変色する。

【0010】更に経済的に重合体を製造する1つの方法は、それらを塊状重合法 (bulk polymerization) によって造ることである。しかし、連鎖移動剤の不存在におけるアクリル系単量体の塊状重合は、一般的に、多くの適用のために適当でない高分子量の生成およびゲルの生成へと導く。

【0011】同様に、低分子量重合体の製造の経済的に有利な方法は、連続法による方法である。以前に知られている連続法は、塊状法または非水溶媒法のいずれかである。塊状法の有する問題は、効率的な連鎖移動剤の不存在における分子量の調節が失われることである。また、非水溶媒法は、原料、溶剤を取扱う装置および生成物の分離に起因する増加したコストの問題を有する。

【0012】ブランド等 (Brand et al.) の米国特許第4, 546, 160号には、アクリル系単量体の重合のための高温連続塊状法が開示されている。この方法においては、単量体の全量に基づいて25重量%以下、好ましくは約0~約15重量%、が高沸点溶媒であることが許されている。溶媒は、100℃以上、好ましくは150℃以上の沸点を有している。開示された溶媒には、芳香族アルコール、アルコール類およびグリコールエーテル、エステル、および混合エーテルおよびエステルが包含される。開示された他の溶媒は、芳香族溶媒例えばトルエン、キシレン、クメン、およびエチルベンゼンである。更に、最少の反応が存在するならば、いくつかのグリコール類例えばエチレングリコール、プロピレングリコールおよびブチレングリコール、およびそれらのポリエーテル類似物を使用してもよい。好ましい溶媒は、セロソルブアセテートおよびイソパラフィン系炭化水素である。

【0013】Journal of Applied Polymer Science, Vol. 42, p 2111-2119 (1991) において、スピチャ (Spychaj) およびハミエック (Hamielec) は、高温においてアクリル酸の水溶液の連続的な重合を試み不成功であったことを開示している。彼等の試みの結果は、主反応生成物として、二量体、三量体および四量体の混合物であった。

【0014】ハミエック等 (Hamielec et al.) の米国特許第4, 414, 370号には、スチレンとアクリル酸との重合のための高温連続塊状法が開示されている。この方法においては、全単量体に基づいて20重量%まで、好ましくは約1~約10重量%、が高沸点溶媒であることが許されている。開示された溶媒は、ポリアルコキシモノアルカノール類、例えば2-エトキシエタノール、類似のブチルセロソルブおよびセロソルブアセテートから遊導されポリアルコキシモノアルカノール類である。好ましい溶媒は、ジエチレングリコールモノエチルエーテルである。

【0015】シュミット等 (Schmitt et al.) の米国特許第4, 529, 787号には、芳香族単量体およびアクリル系単量体の重合のための高温連続塊状法が開示されている。この方法においては、単量体の全量に基づいて25重量%まで、好ましくは約0~約15重量%、が高沸点溶媒であることが許されている。溶媒は、100℃以上、好ましくは150℃以上の沸点を有している。開示された溶媒には、芳香族アルコール、脂肪族アリコール、アルコールおよびグリコールのエーテル類、エステル類およびエーテル類およびエステル類の混合物である。開示されている他の溶媒は、芳香族溶媒例えばトルエン、キシレン、クメンおよびエチルベンゼン；およびグリコール例えばエチレングリコール、プロピレングリコールおよびブチレングリコールおよびそれらのポリエーテル類似物である。好ましい溶媒は、グリムおよびジグリム特にエチレングリコールジメチルエーテルおよびジエチレングリコールジメチルエーテルである。

【0016】ハムブレイト等 (Hambrecht et al.) の米国特許第4, 914, 167号には、  
(a) 次の化合物の1種またはそれ以上の50~99重量%：アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ビニルアクチック [スイク] 酸 (vinylactic [sic] acid)、およびビニルホスホン酸；(b) 前記 (a) と共重合可能な共単量体の0.5~5重量% (これらには、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリル酸またはメタクリル酸と1価アルコールまたは多価アルコールとのエステル、マレイン酸と $C_1-C_{10}$ アルカノールとのモノエステルおよびジエステル、 $\alpha$ -オレフィン、アリルアルコール、酢酸ビニル、アクリル酸 $n$ -ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、スチレン、 $N$ -ビニルピロリドンおよびビニルブチルエーテル、が包含される)；および  
(c) 無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、およびイタコン酸から選ばれた共単量体の0~49重量%から成る、共重合体および3元共重合体の無溶媒高温製造法が開示されている。得られた重合体は、DIN 53, 726により、2%DMF溶液として、18~33のK値 (K-value) を有している。比較例として、アクリル酸を水溶液として100℃で重合し、得られた重合体は、1%水溶液で測定して40のK値を有している。

【0017】ヨーロッパ特許出願第0, 412, 389号 (EP 0, 412, 389) には、革処理用共重合体の製造のための高温塊状共重合が開示されている。これらの共重合は、80~300℃の温度で溶媒の不存在において行われており、開示されている分子量は、500~20, 000である。共単量体は、約等モル量で使用され、そして (a)  $C_8-C_{10}$ モノオレフィンおよび  
(b) エチレン性不飽和の無水 $C_4-C_{10}$ ジカルボン酸

から選ばれている。

【0018】本発明の目的は、低分子量カルボン酸重合体の高温水性製造方法を提供することである。

【0019】更に、本発明の目的は、有機溶媒の使用を必要としない、または得られる重合体の分子量を調節する手段としての効率的な連鎖移動剤の使用を必要としない、高温水性重合方法を提供することである。

【0020】本発明の他の目的は、10,000以下の数平均分子量を有するポリカルボン酸を生成する高温水性重合方法を提供することである。

【0021】本発明の他の目的は、10,000以下の数平均分子量および2.5以下の多分散系を有するポリカルボン酸の水性重合体混合物を提供することである。

【0022】本発明の他の目的は、生成物の多分散系を許容できないレベルに上昇させることなしに、残留単量体のレベルを減少させている、十分に低い多分散系を有する重合体混合物を提供することである。

【0023】本発明のその他の目的は、本明細書の記載および特許請求の範囲の記載から、当業者には明らかであらう。

#### 【0024】発明の概要

本発明は、低分子量ポリカルボン酸の高温水性製造方法を提供する。更に詳細には、本発明は、

(a) 高圧下、約130℃～約240℃の範囲の温度において、水を含有する反応器中に、(i) 1種またはそれ以上のカルボン酸単量体またはそれらの水溶液、および(ii) 前記単量体の遊離基重合を開始させるための有効量の開始剤またはその水溶液を、水が常に反応混合物の少なくとも35重量%になるようにして供給することにより、反応混合物を生成させ、そして

(b) 反応混合物を前記温度範囲に維持して重合体生成物を生成させることから成る、カルボン酸単量体の水性重合方法を提供する。

#### 【0025】発明の詳細

本発明は、カルボン酸単量体の高温水性重合方法を提供する。本発明の方法は、バッチ法(batch process)、半連続法または連続法として行うことができる。本発明の方法は、反応混合物の少なくとも35重量%が水であることが必要であり、そして約130℃～約240℃で行われる。本発明の方法により、低分子量、狭い多分散系、および低い塩含量、を有する重合体生成物が製造される。

【0026】本発明に適當であるカルボン酸単量体の1つのクラスは、 $C_n - C_m$ 。モノエチレン性不飽和モノカルボン酸、およびそれらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩である。 $C_n - C_m$ 。モノエチレン性不飽和モノカルボン酸には、アクリル酸(AA)、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、およびアクリルオキシプロピオン酸、が含まれる。アクリル酸およびメタクリル酸は、好ましいモノエチレン性不飽和モノカルボン酸単量

体である。

【0027】本発明に適當であるカルボン酸単量体の他のクラスは、 $C_n - C_m$ 。モノエチレン性不飽和ジカルボン酸、およびそれらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、およびシス-ジカルボン酸の無水物である。適当な例には、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、フマル酸、およびシトラコン酸、が含まれる。無水マレイン酸およびイタコン酸は、好ましいモノエチレン性不飽和ジカルボン酸単量体である。

【0028】本発明に有用な酸単量体は、それらの酸形態、または酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩の形態のものである。単量体の酸を中和するのに有用な適当な塩基には、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、および水酸化カリウム、が含まれる。酸単量体は、0～約50%、好ましくは0～約20%のレベルに中和させる。最も好ましくは、カルボン酸単量体は、中和していない形態で使用する。カルボン酸単量体の部分的中和は、反応装置の部分の腐食を緩和するが、しかし単量体の重合体生成物への転化を減少させる。単量体は、重合前にまたは重合中に中和する。重合体生成物は、しばしば、それらの部分的なまたは完全な中和形態において特に有用である。

【0029】更に、全重合性単量体の20重量%以下が、モノエチレン性不飽和のカルボキシル基のない単量体であつてよい。適当なモノエチレン性不飽和のカルボキシル基のない単量体は、カルボン酸単量体と共重合しなければならない。本発明に適當である典型的なモノエチレン性不飽和のカルボキシル基のない単量体には、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、およびメタクリル酸イソブチル；アクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、例えばアクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、およびメタクリル酸ヒドロキシプロピル；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ターシャリブチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド；アクリルニトリル、メタクリロニトリル、アリルアルコール、アリルスルホン酸、アリルホスホン酸、ビニルホスホン酸、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ホスホエチル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルイミダゾール、酢酸ビニル、スチレン、スチレンスルホン酸およびそれらの塩、ビニルスルホン酸およびそれらの塩、および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩、が含まれる。

【0030】本発明方法のための適当な開始剤は、重合温度において少なくとも1秒の半減期(half-life)

f e) を有する任意の従来の遊離基開始剤である。好ましくは、開始剤は、反応温度において、約1秒〜約2時間、最も好ましくは約10秒〜約45分の半減期を有する。これらの高温開始剤には、酸素、過酸化水素、ある種のアルキルハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、過酸エステル (peresters)、パーカーボネート (percarbonate)、ケトンパーオキシド、およびアゾ開始剤、が包含されるが、しかしこれらに限定はされない。いくつかの適当な開始剤の特別の例には、過酸化水素、 $t$ -ブチルハイドロパーオキシド、ジ- $t$ -ブチルパーオキシド、ジ- $t$ -ブチルアミルハイドロパーオキシド、およびメチルエチルケトンパーオキシド、が包含される。開始剤は、通常、全重合性単量体の重量に基づいて、約0.05〜約25%の量において使用する。好ましい範囲は、全重合性単量体の約0.5〜約20重量%である。

【0031】また、水溶性レドックス開始剤 (redox initiators) を使用してもよい。これらの開始剤には、適当な酸化剤例えば上述の熱開始剤と共に使用された、重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、イソアスコルビン酸、ホルムアルデヒドスルホキシド、イソアスコルビン酸、ホルムアルデヒドスルホキシド等、が包含されるが、しかしこれらに限定されない。使用するならば、レドックス開始剤は、全単量体の重量に基づいて、0.05〜8%の量で使用する。好ましい範囲は、全単量体の約0.5〜約5重量%である。これらの開始剤の多くのものは、重合体生成物中に塩副生成物を導入する。使用するときは、これらの開始剤のレベルは、最少にすることが好ましい。

【0032】単量体は水溶液として重合させる。反応混合物は、溶媒として、少なくとも35〜約95重量%の水、好ましくは少なくとも40〜約80重量%の水、最も好ましくは少なくとも40〜約60重量%の水、を含むしなければならない。反応混合物中の水の重量%が減少するにつれて、特に35%以下において、得られる重合体混合物の多分散系 (D) は増加する。これは、工程内の固体の高レベルに起因する鎖-鎖カップリングおよび枝分れ化に起因しているらしい。水として反応混合物の少なくとも35重量%を維持することにより、これらの問題は緩和する。反応混合物の95重量%以上の水のレベルにおいては、重合は実際のでなくなる。反応混合物の35〜95重量%を構成する水は、別に供給して、または反応混合物の他の成分の1種またはそれ以上の溶媒として、最初に反応混合物中に入れてよい。

【0033】重合温度は、約130℃〜約240℃、好ましくは約140℃〜約230℃、最も好ましくは約150℃〜約220℃、の範囲である。約130℃以下の温度においては、重合体の分子量が増加する。約240℃以上の温度においては、単量体から重合体への転化が減少し、そして望ましくない副生成物が生成する。しばしば、これらの副生成物は、重合体混合物を変色させ、

それらを除くために精製工程を必要とする。

【0034】反応用溶媒として水を使用しているので、高温の重合には、重合用反応器が高圧において操業できるように装備されていることが必要である。一般的に、約25〜約2,000ポンド/平方インチ (psi)、更に好ましくは約50〜約1,000 psiにおいて重合を行うことが好ましい。

【0035】本発明方法は、以前に知られている他の技術に頼ることなしに、低分子量の重合体を製造するのに有効である。しかし、所望により、これらの技術を本発明方法にとり入れることもできる。例えば、連鎖移動剤、金属イオン、または鎖停止剤の使用である。これらの技術は、本発明の高温水性重合方法と併用して実施してもよいが、それらは、低分子量の重合体を得るには必要なものではない。

【0036】本発明の他の態様においては、本発明方法を、反応性基質 (reactive substrate) の存在において、1種またはそれ以上のカルボン酸単量体を重合するのに使用することができる。反応性基質とは、反応条件下で、重合性単量体とグラフト化反応またはエステル化反応をうける化合物のことである。これは、反応器の下部仕込み物 (heel charge) としてまたは別の供給物としてのいずれかで、適当な反応性基質を反応混合物中に含有させることによって達成させる。

【0037】適当な反応性基質である化合物は、水溶性であり、かつ遊離基によって抜き取ることができる水素原子を含有する化合物である。適当な反応性基質の例には、多価アルコール、例えば砂糖、グリセロール、ポリサッカライド、およびポリ (ビニルアルコール) ; ポリ (エチレングリコール) ; ポリ (プロピレングリコール) ; およびある種のエステル例えばポリカプロラクトン、が包含される。好ましくは、グラフト基質は、ポリ (エチレングリコール) (PEG)、ソルビトール、蔗糖、グルコース、または他のモノー、オリゴまたはポリサッカライド、である。

【0038】本発明方法と併用して反応性基質を使用するときは、反応性基質は、反応混合物の約50重量%以下のレベルにおいて存在させることができる。好ましくは、反応性基質を使用したときは、反応性基質は、反応混合物の約10〜約30重量%のレベルで存在させる。反応性基質は、反応器の下部仕込み物 (heel charge) として、供給物として、またはそれらの両方で、反応混合物中に入れることができる。

【0039】本発明方法は、一般的に、単量体から重合体生成物への良好な転化率を生じる。しかし、特に連続法においては、常にいくらかの残留単量体が存在する。重合体混合物中の残留単量体のレベルが、特別な適用のために許容できないほど高いならば、それらのレベルは、いくつかの技術のいずれかにより減少させることが

できる。

【0040】重合体混合物中の残留単量体のレベルを減少させるための1つの普通の方法は、未反応単量体を化学的に除去するのを助けることができる、1種またはそれ以上の開始剤または還元剤の後重合用添加 (post-polymerization addition) である。バッチ法においては、重合用反応器の中に、または1つまたはそれ以上の下流の反応器の中に、そのような添加を行うことにより、残留単量体のレベルを減少させることができる。連続法においては、後重合用添加は、反応器の内容物を1つまたはそれ以上の下流の反応器に排出し、そして1種またはそれ以上の開始剤または還元剤を重合体混合物に添加することによって行われる。重合体混合物の残留単量体の含量を減少させる手段として、1種またはそれ以上の開始剤または還元剤の後重合用添加を行うのに適当な下流の反応器には、バッチタンク反応器 (batch tank reactor) およびプラグフロー反応器 (plug-flow reactors)、管状反応器 (pipe reactors)、スクラップドウォール反応器 (scrapped-wall reactors)、またはその他の連続式反応器、およびそれらの組み合わせ、が包含される。

【0041】好ましくは、開始剤または還元剤の後重合用添加は、重合用反応器の温度において、または温度以下において維持されている1つまたはそれ以上の下流の反応器において行なう。重合体混合物の残留単量体の含量を減少させるために適当な開始剤および還元剤は、当業者によく知られている。特別な開始剤または還元剤の選択は、それらが使用される温度およびそれらが特別の温度において重合体混合物と接触する時間量に依存する。一般的に、重合のために適している開始剤のどれでもが、また、重合体混合物の残留単量体の含量を減少させるために適している。また、開始剤または還元剤の後重合用添加を、重合の温度よりも低い温度において行なうときは、低温開始剤例えば過硫酸塩を使用することができる。一般的に、開始剤または還元剤の後重合用添加は、80℃から重合が行なわれる温度までの範囲における温度、好ましくは約80℃～約180℃の範囲における温度、最も好ましくは約90℃～約140℃における温度において行なう。

【0042】重合体混合物の残留単量体の含量を減少させるための手段として添加する開始剤または還元剤のレベルは、できるだけ生成物の異物 (contamination) を最小にするようにすべきである。一般的に、重合体混合物の残留単量体の含量を減少させるために添加する開始剤および還元剤のレベルは、重合性単量体の全量に基づいて、約0.1～約2.0モル%の範囲、そして好ましくは約0.5～約1.0モル%の範囲である。

【0043】一般的に、重合体混合物に、1種またはそれ以上の開始剤または還元剤の後重合用添加は、重合体生成物の分子量および多分散系の両方を増加させる。本発明方法は低多分散系を有する重合体混合物を結果として生じるので、開始剤または還元剤の後重合用添加に起因する多分散系の増加は、重合体混合物の性能特性を有意に損なわない。

【0044】本発明方法は、低分子量および狭い多分散系を有するポリカルボン酸を結果として生じる。更に、本発明方法は、有機溶媒の除去を必要としない、そして高レベルの塩を異物として含まない生成物を結果として生じる。本発明方法は、10,000以下、好ましくは500～8,000、そして最も好ましくは600～5,000の数平均分子量を有するポリカルボン酸を造るのに使用することができる。重合体生成物の多分散系は、約2.5以下、そして好ましくは約2.0以下である。

【0045】本発明の1つの態様においては、反応を連続法として行なうことである。連続法は、連続式攪拌機付きタンク反応器 (continuous stirred tank reactor: CSTR) 中で行うことができる。CSTRの使用は、反応体の連続添加および生成物の連続除去を可能にする。減少した操業コストは、CSTRを使用する1つの利点である。一般的に、CSTRに、水および任意的にいくつかのグラフト基質または少量の単量体を満たす。次いで、CSTRの内容物を所望の温度に加熱し、そして供給物の供給を始める。好ましくは、1種またはそれ以上の単量体、開始剤、およびもし使用するならばグラフト基質のそれぞれを、別々の流れとして供給する。供給物の添加速度は、CSTRから生成物を除去する速度と等しくすべきであり、その結果一定の容積が反応器に維持される。好ましくは、本発明方法の経済性を強化し、そして蒸気相の重合が生起する頂部空間容積を最小にするために、最大の容積において、またはその付近において、反応器を操業する。供給物の添加速度は、少なくとも約2分間の平均滞留時間を提供するように調節すべきである。好ましくは、供給物は、約3分～約180分、そして最も好ましくは約5分～約60分の滞留時間を提供するように調節する。

【0046】言及されている分子量は、特にことわりがなければ、ポリアクリル酸を使用するゲル透過クロマトグラフィー (gel permeation chromatography) によって測定した。

【0047】実施例1A

温度プローブ (temperature probe)、攪拌機、加熱用ジャケット、出口、および単量体および開始剤の溶液用入口を備えた115ml CSTRの容積に、脱イオン水を満たした。攪拌機を廻しそしてこの水を200℃に加熱した。20重量%アクリル酸脱



15 イオン水溶液である単量体溶液、および2.0重量%過酸化水素(30%)脱イオン水溶液である開始剤溶液のそれぞれを、それぞれの入口を通して5.0ml/分の速度でポンプを用いて同時にCSTRに入れた。これらの供給を始めたのと同時に出口を開いて、10.0ml/分の速度でCSTRの内容物を排出させ、それにより全製造能力をあげてCSTR中のレベルを維持し、そして10分間の滞留時間を供するようにした。平衡において、アクリル酸の量は、単量体としてまたは重合体としてのどちらかで、10%であり、そして後述の表1に固

#### 【0048】実施例1B

単量体溶液が4.0重量%アクリル酸脱イオン水溶液であり、そして開始剤溶液が4.0重量%過酸化水素(30%)脱イオン水溶液であった以外は、実施例1Aの手順に従った。平衡において、アクリル酸の量は、単量体としてまたは重合体としてのどちらかで、20%であり、そして後述の表1に固体%として示した。

#### 【0049】実施例1C

表 1

実施例	固体(%)	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	D
1A	10	2,130	1830	1.16
1B	20	2,560	2170	1.18
1C	60	9,750	3920	2.49
1D	70	11,800	850	13.88

【0051】表1のデータに見られるように、M<sub>w</sub>、M<sub>n</sub>は増加しており、高固体レベルにおいて、特に70% 30 固体において造られた重合体混合物の多分散系(D)は増加している。

#### 【0052】実施例2A

また、開始剤溶液がM<sub>n</sub>600を有する2.0重量%のポリ(エチレングリコール)を含んでいる以外は、実施例1Aの手順に従った。平衡において、反応混合物中のアクリル酸の量は、単量体としてまたは重合体としてのどちらかで、10%であり、そして反応混合物中のポリ(エチレングリコール)の量は10%であった。これは、後述の表2で20%固体として示した。

#### 【0053】実施例2B

また、開始剤溶液がM<sub>n</sub>600を有する4.0重量%のポリ(エチレングリコール)を含んでいる以外は、実施例1Bの手順に従った。平衡において、反応混合物中のア

単量体溶液が6ml/分において供給した水アクリル酸であり、そして開始剤溶液が4ml/分において供給した15重量%過酸化水素(30%)脱イオン水溶液であった以外は、実施例1Aの手順に従った。平衡において、アクリル酸の量は、単量体としてまたは重合体としてのどちらかで、60%であり、そして後述の表1に固体%として示した。

#### 【0050】実施例1D

単量体溶液が、7.8重量%水アクリル酸、2.0重量%無水マレイン酸、0.6重量%過酸化水素、および1.4重量%脱イオン水であった以外は、実施例1Aの手順に従った。この溶液を4ml/分において供給した。開始剤溶液は、2.5ml/分で供給した2.5重量%過硫酸脱イオン水溶液であった。平衡において、アクリル酸および無水マレイン酸の量は、単量体としてまたは重合体としてのどちらかで、70%であり、そして次の表1に固体%として示した。

【表1】

クリル酸の量は、単量体としてまたは重合体としてのどちらかで、20%であり、そして反応混合物中のポリ(エチレングリコール)の量は20%であった。これは、後述の表2で40%固体として示した。

#### 【0054】実施例2C

単量体溶液が6.0重量%アクリル酸脱イオン水溶液であり、そして開始剤溶液が6重量%過酸化水素(30%)脱イオン水溶液であり、そしてまたM<sub>n</sub>600を有する6.0重量%のポリ(エチレングリコール)を含んでいた以外は、実施例1Aの手順に従った。平衡において、反応混合物中のアクリル酸の量は、単量体としてまたは重合体としてのどちらかで、30%であり、そして反応混合物中のポリ(エチレングリコール)の量は30%であった。これは、次の表2で60%固体として示した。

【表2】

表 2

実施例	固体(%)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	D
2A	20	1870	1570	1.19
2B	40	1900	1590	1.19
2C	60	2070	1670	1.23

【0055】表2のデータは、反応性基質であるポリ(エチレングリコール)が存在していてさえも、結果として得られた重合体混合物のM<sub>n</sub>は、かなり一定に保たれていることを示している。再び、M<sub>w</sub>およびDは、増加した固体のレベルとして増加した。

#### 【0056】実施例3A

温度プローブ、攪拌機、加熱用ジャケット、(heating jacket)、出口、および単量体および開始剤の溶液用入口を備えた155ml CSTRの容積に、脱イオン水を満たした。攪拌機を廻しそしてこの水を215℃に加熱した。脱イオン水を、ポンプを用いて15ml/分の速度で単量体の入口を通して入れ、そして5ml/分の速度で開始剤の入口を通して入れた。出口を開いて20ml/分の速度でCSTRの内容物を排出させ、それにより全製造能力をあげてCSTR中のレベルを維持した。次いで、CSTR中にポンプで入れた水を、30重量%アクリル酸および13重量%ソルビトールの脱イオン水溶液である単量体溶液、および6.2重量%ターシャリーブチルハイドロパーオキシド(t

表 3

実施例	Substrate	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	D
3A	Sorbitol	3350	2480	1.35
3B	Starch	3160	2560	1.23
3C	Sucrose	4080	3190	1.28

【0059】表3のデータは、種々の反応基質を用いた本発明方法を示している。この表に見られるように、結果として得られた重合体混合物のM<sub>n</sub>、M<sub>w</sub>およびDは、反応性基質が存在してさえ、かなり一定であることを示している。

#### 【0060】実施例4A

温度プローブ、攪拌機、加熱用ジャケット、出口、および単量体および開始剤の溶液用入口を備えた155ml CSTRの容積に、脱イオン水を満たした。攪拌機を廻しそしてこの水を160℃に加熱した。脱イオン水を、ポンプを用いて3.1ml/分の速度で単量体の入口を通して入れ、そして2.9ml/分の速度で開始剤の入口を通して入れた。出口を開いて6.0ml/分の速度でCSTRの内容物を排出させ、それにより全製造能力をあげてCSTR中のレベルを維持した。次いで、CSTR中にポンプで入れた水を、72重量%アクリル酸脱

BHP) および0.9重量%メルカプト酢酸の脱イオン水溶液である開始剤溶液、によって置き換えた。これらの溶液は、それぞれ、15ml/分および5ml/分の速度で、ポンプを用いて同時にCSTRに入れた。この結果を後述の表3に示した。

#### 【0057】実施例3B

単量体供給物が、5ml/分で供給した54重量%アクリル酸脱イオン水溶液であり、そして開始剤供給物が、5ml/分で供給した3.8重量%tBHPおよび9.7重量%デンプンの脱イオン水溶液であり、そして反応温度が205℃であった以外は、実施例3Aと同じ手順に従った。その結果を後述の表3に示した。

#### 【0058】実施例3C

ソルビトールをサッカロース(sucrose)に置き換え、そしてメルカプト酢酸を使用しないで、かつ反応温度を200℃にした以外は、実施例3Cと同じ手順に従った。その結果を次の表3に示した。

【表3】

イオン水溶液である単量体溶液および2重量%過酸化水素(30%)脱イオン水溶液である開始剤溶液、によって置き換えた。これらの溶液は、それぞれ、3.1ml/分および2.9ml/分の速度で、ポンプを用いて同時にCSTRに入れた。

【0061】実施例4B~4Iは、次の表4に示したように反応温度および開始剤レベルを変えて、4Aと同じ方法で行った。実施例4Dおよび4Eは、4重量%過酸化水素(30%)脱イオン水溶液である開始剤溶液を使用した。実施例4Fは、単量体溶液が、10g/分で供給した33重量%無水マレイン酸脱イオン水溶液であり、そして開始剤溶液が、5ml/分で供給した33重量%t-BHP脱イオン水溶液である以外は、実施例4Aと同じ方法で行った。実施例4Gは、単量体溶液が、8g/分で供給した33重量%メタクリル酸脱イオン水溶液であり、そして開始剤溶液が、4ml/分で供給し

た 4. 8 重量% t-BHP 脱イオン水溶液である以外は、実施例 4A と同じ方法で行った。実施例 4H および 4I は、単量体溶液が、8 g/分で供給した 33 重量% 無水マレイン脱イオン水溶液であり、そして開始剤溶液が、4 ml/分で供給した 26 重量% 開始剤脱イオン水溶液である以外は、実施例 4A と同じ方法で行った。実

表 4

施例 4J は、単量体溶液が、7 g/分で供給した 43 重量% アクリル酸脱イオン水溶液であり、そして開始剤溶液が、7 ml/分で供給した 4.3 重量%  $H_2O_2$  および 23.5 重量% 無水マレイン酸の脱イオン水溶液である以外は、実施例 4A と同じ方法で行った。

【表 4】

実施例	温度 (°C)	開始剤		$M_w$	$M_n$	D
		タイプ	レベル			
4A	160	$H_2O_2$	2%	8220	4280	1.92
4B	190	$H_2O_2$	2%	6547	3520	1.86
4C	220	$H_2O_2$	2%	4250	2770	1.53
4D	160	$H_2O_2$	4%	4010	3070	1.31
4E	220	$H_2O_2$	4%	2840	2380	1.19
4F	220	tBHP	33%	493	447	1.10
4G	210	tBHP	5%	12800	6830	1.89
4H	200	tBHP	26%	555	483	1.15
4I	185	$H_2O_2$	26%	536	471	1.14
4J	185	$H_2O_2$	4%	4090	1920	2.13

【0062】表 4 のデータは、温度が減少するにつれて、重合体生成物の  $M_w$  および  $M_n$  が増加することを示している。また、これらデータは、他の酸単量体のための、および共重合体の製造のための、本発明方法を示している。

【0063】本発明の別の態様においては、バッチ式反応器で重合を行なうことができる。

【0064】実施例 5A

単量体および開始剤のための入口、温度計、圧力計、破裂用ディスク (rupture disc)、攪拌機、加熱用コイル (heating coil)、および加熱用ジャケットを備えた 3 リットルのフルートロンブランドの圧力反応器 (Fluitron brand pressure reactor) に、最初に、PEG ( $M_n$  3400) 700 g および脱イオン水 500 g を仕込んだ。この反応器の内容物を撹拌し、そして反応器を窒素で不活性化した。圧力が 20~25 インチ Hg になるまで、反応器を減圧した。次いで、反応器の内容物を 150°C に加熱した。2 種類の供給物を造った：氷アクリル酸 300 g および脱イオン水 200 g の単量体供給物；および 70 重量% t-BHP 81 g および脱イオン水 289 g の開始剤供給物。これらの供給物を、撹拌され加熱された反応器中に、線状におよび別々に 2 時間かけて供給した。これらの供給が完了した後、脱イオン水 10 g を、洗水として、それぞれの供給用管を通して流した。反応器の内容物を、150°C において 30 分間追加して保ち、次いで 60°C に冷却した。このデータを

後述の表 5 に示した。

【0065】実施例 5B

70 重量% t-BHP 溶液 32.25 g を使用した以外は、実施例 5A の手順に従った。そのデータを後述の表 5 に示した。

【0066】実施例 5C

70 重量% t-BHP 溶液 48.64 g を使用した以外は、実施例 5A の手順に従った。そのデータを後述の表 5 に示した。

【0067】実施例 5D

160°C において重合を行なった以外は、実施例 5C の手順に従った。そのデータを後述の表 5 に示した。

【0068】実施例 5E

最初の仕込みが、PEG ( $M_n$  3400) 500 g および脱イオン水 700 g であり、単量体供給物が氷アクリル酸 500 g であり、そして開始剤供給物が 70 重量% t-BHP 135 g である以外は、実施例 5A の手順に従った。そのデータを後述の表 5 に示した。

【0069】実施例 5F

最初の仕込みが、PEG ( $M_n$  3400) 300 g および脱イオン水 900 g であり、単量体供給物が氷アクリル酸 700 g であり、そして開始剤供給物が 70 重量% t-BHP 189 g である以外は、実施例 5A の手順に従った。そのデータを後述の表 5 に示した。

【0070】実施例 5G

最初の仕込みが、脱イオン水 1,200 g であり、かつ PEG を使用しない以外は、実施例 5A の手順に従っ

た。そのデータを後述の表 5 に示した。

【0071】実施例 5H

単量体供給物を排除した以外は、実施例 5A の手順に従った。そのデータを後述の表 5 に示した。

【0072】実施例 5I

開始剤供給物が、30 重量%  $H_2O_2$  71.4 g である以外は、実施例 5A の手順に従った。そのデータを次の表 5 に示した。

【表 5】

表 5

実施例	重量比 AA/PEG	$M_w$	$M_n$	D
5A	30/70	2350	1560	1.51
5B	30/70	2000	1170	1.71
5C	30/70	1410	1090	1.29
5D	30/70	1450	1070	1.35
5E	50/50	2710	2030	1.33
5F	70/30	885	705	1.25
5G	100/0	1650	1140	1.45
5H	0/100	343	235	1.46
5I	30/70	1900	1290	1.47

【0073】表 5 のデータは、バッチ法として行なったときの本発明方法の有効性を示している。更にまた、高温水性バッチ法は、カルボン酸単量体と反応性基質とを反応させるのに有効である。

【0074】実施例 6A

開始剤供給物が 30 重量%  $H_2O_2$  71.4 g である以外は、実施例 5G と同じ手順に従った。この結果を後述の表 6 に示した。

【0075】実施例 6B

最初の仕込みが、脱イオン水 926 g であり；単量体供給物が氷アクリル酸 600 g であり；そして開始剤供給

表 6

実施例	固体 (%)	$M_w$	$M_n$	D
6A	15	3240	2810	1.15
6B	33	5330	3510	1.52
6C	50	17600	5390	3.27

【0077】表 6 のデータは、バッチ法によって造った結果としての重合体混合物の分散性についての固体の影響を示している。バッチ法における水の量が減少するにつれて、分散性は増加する傾向にある。

【0078】実施例 7A

温度プローブ、攪拌機、加熱用ジャケット、出口、および単量体および開始剤の溶液用入口を備えた 155 ml

CSTR の容積に、脱イオン水を満たした。攪拌機を廻しそしてこの水を 215℃ に加熱した。脱イオン水を、ポンプを用いて 2.7 g/分の速度で単量体の入口を通して入れ、そして 3.3 ml/分の速度で開始剤の入口を通して入れた。出口を開いて 6.0 ml/分の速

度が 30 重量%  $H_2O_2$  142.8 g である以外は、実施例 5G と同じ手順に従った。この結果を後述の表 6 に示した。

【0076】実施例 6C

最初の仕込みが、脱イオン水 810 g であり；単量体供給物が氷アクリル酸 1,200 g であり；そして開始剤供給物が 30 重量%  $H_2O_2$  285.6 g である以外は、実施例 5G と同じ手順に従った。この結果を次の表 6 に示した。

【表 6】

度で CSTR の内容物を排出させ、それにより全製造能力をあげて CSTR 中のレベルを維持した。次いで、CSTR 中にポンプで入れた水を、75 重量% アクリル酸脱イオン水溶液である単量体溶液、および 7 重量% 過酸化水素 (30%) および  $M_n$  3400 を有する 42.5 重量% PEG の脱イオン水溶液である開始剤溶液、によって置き換えた。これらの溶液は、それぞれ、3.1 ml/分および 2.9 ml/分の速度で、ポンプを用いて同時に CSTR に入れた。CSTR の内容物を 215℃ に維持されたスタティックミキサー (static mixer) に連続して排出させた。スタティックミキサーの内容物を、加熱されていないスタティックミキサー

に排出した。そこで2重量%過硫酸ナトリウム溶液を1.6g/分の速度で加え、そしてその混合物を約40℃に冷却した。そのデータを後述の表7に示した。

#### 【0079】実施例7B

単量体供給物を3.2ml/分で供給し；開始剤供給物が、2.8ml/分で供給した2.7重量%過酸化水素脱イオン水溶液（PEGを使用しない）であり；反応器の温度および第1スタティックミキサの温度が220℃である以外は、実施例7Aの手順に従った。そのデータを後述の表7に示した。

#### 【0080】実施例7C

温度プローブ、攪拌機、加熱用ジャケット、出口、および単量体および開始剤の溶液用入口を備えた155ml CSTRの容積に、脱イオン水を満たした。攪拌機を廻しそしてこの水を205℃に加熱した。脱イオン水

を、ポンプを用いて5ml/分の速度で単量体の入口および開始剤の入口を通して入れた。出口を開いて10ml/分の速度でCSTRの内容物を排出させ、それにより全製造能力をあげてCSTR中のレベルを維持した。次いで、CSTR中にポンプで入れた水を、45.4重量%アクリル酸および13.6重量%ソルビトール脱イオン水溶液である単量体溶液、および2.2重量%tBHPおよび31.8重量%ソルビトールの脱イオン水溶液である開始剤溶液、によって置き換えた。これらの溶液は、それぞれ、5ml/分の速度で、ポンプを用いて同時にCSTRに入れた。CSTRの内容物を95℃に維持された第2のCSTR中に連続して排出させ、それに過硫酸ナトリウムの12重量%溶液を1g/分の速度で連続して添加した。そのデータを次の表7に示した。

【表7】

表 7

実施例	反 応 器				最終生成物			
	残 留 単量体 (ppm)	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	D	残 留 単量体 (ppm)	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	D
7A	12,759	2380	1890	1.26	106	2960	1960	1.51
7B	14,731	2640	2130	1.24	3,075	2840	2380	1.19
7C	6,667	2830	2370	1.19	45	4540	3120	1.45

【0081】表7のデータは、開始剤の後重合用添加の前および後の本発明方法の結果を示している。重合体生

成物の狭い分子量分布は、重合体混合物に開始剤の後重合用添加がなされた後でも維持されている。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>5</sup>

22/02

22/04

識別記号

MLT

庁内整理番号

7242-4J

7242-4J

F I

技術表示箇所

- (72)発明者 ニューマン メイヤー ポートニック  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州オアランド、オアランド ミル ロード 509
- (72)発明者 グラハム スウィフト  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州ブルーベル、クロス レーン 901
- (72)発明者 キャスリーン アン ヒューズ  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州ブルーベル、キャスカート ロード 835